

## **SILVER HALIDE EMULSION AND SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL USING THE SAME**

**Patent number:** JP11190886  
**Publication date:** 1999-07-13  
**Inventor:** I HIROMOTO; REN RIEKO; ISHIKAWA SADAYASU  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND  
**Classification:**  
- international: G03C1/035; G03C7/00  
- european:  
**Application number:** JP19980292128 19981014  
**Priority number(s):** JP19980292128 19981014; JP19970281955 19971015

### **Abstract of JP11190886**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silver halide emulsion which is excellent in sensitivity and granular ratio and has an improved pressure characteristic and high illuminance failure characteristic and a photosensitive material using the same. **SOLUTION:** The fluctuation coefft. of the grain size of the silver halide grains contained in the silver halide emulsion is  $\leq 20\%$  and  $\geq 50\%$  of the projection area thereof are the tabular silver halide grains having an aspect ratio of  $\geq 2$ . These tabular grains have  $\geq 10$  pieces of dislocation lines per grain in the outer peripheral regions of the grains and the fluctuation coefft. of the length of these dislocation lines is  $\leq 20\%$ . The dislocation lines of these outer peripheral regions is  $\geq 30$  pieces per grain. This silver halide color photographic sensitive material has the silver halide emulsion layer contg. the silver halide emulsion described above on a base.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-190886

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 3 C 1/035	識別記号 7/00 5 1 0	F I G 0 3 C 1/035	H G M 7/00 5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-292128	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号
(22) 出願日	平成10年(1998)10月14日	(72) 発明者	井 宏元 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-281955	(72) 発明者	▲れん▼ 理英子 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
(32) 優先日	平 9 (1997)10月15日	(72) 発明者	石川 貞康 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤及びそれを用いるハロゲン化銀カラー写真感光材料

## (57) 【要約】

【課題】 感度粒状比に優れ、かつ圧力特性と高照度不軌特性が改良されたハロゲン化銀乳剤及びそれを用いる感光材料を提供する。

【解決手段】 含有されるハロゲン化銀粒子の粒径の変動係数が20%以下で、且つその投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該平板粒子が粒子外周領域に1粒子あたり10本以上の転位線を有し、該転位線の長さの変動係数が20%以下であるハロゲン化銀乳剤、前記外周領域の転位線が1粒子あたり30本以上であること、及び支持体上に前記ハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 含有されるハロゲン化銀粒子の粒径の変動係数が20%以下で、且つその投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該平板粒子が粒子外周領域に1粒子あたり10本以上の転位線を有し、該転位線の長さの変動係数が20%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 前記外周領域の転位線が1粒子あたり30本以上であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 前記転位線の長さが5～100nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 含有されるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該平板粒子の粒径の変動係数が20%以下で、且つ該平板粒子は粒子外周領域に1粒子あたり10本以上の転位線を有し、該転位線の長さの変動係数が20%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 支持体上に請求項1乃至4に記載のハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀乳剤層を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真乳剤に関し、更には感度と粒状性に優れ、圧力耐性並びに高照度不軌特性に優れた多層カラーネガ型ハロゲン化銀写真感光材料を与えるものである。

**【0002】**

【従来の技術】近年、コンパクトカメラ及び自動焦点1眼レフカメラ、更にはレンズ付きフィルム等の普及により、高感度で且つ画質の優れたハロゲン化銀写真感光材料（以下「感光材料」とも言う。）の開発が強く望まれている。そのために、写真用のハロゲン化銀乳剤に対する性能改良の要求はますます厳しく、高感度、優れた粒状性及び優れたシャープネス等の写真性能に対して、より高水準の要求がなされている。

【0003】かかる要求に対して、例えば、米国特許第4,434,226号、同4,439,520号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,414,306号、同4,459,353号等に平板状ハロゲン化銀粒子（以下、単に「平板粒子」とも言う。）を使用した技術が開示されており、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度/粒状性の改良、平板粒子の特異的な光学的性質によるシャープネスの向上、カバーリングパワーの向上等の利点が知られている。しかしながら、近年の高水準の要求に応えるには不十分であり、より一層の性能向上が望まれている。

【0004】こうした高感度化、高画質化の流れに関連

して、ハロゲン化銀写真感光材料における圧力特性の向上に対する要請も従来以上に高まってきている。以前から様々な手段により圧力特性を改良することが検討されてきたが、可塑剤を添加する等の添加剤を用いる技術よりも、ハロゲン化銀粒子自体の耐応力性を向上させる技術の方が実用上好ましく、又、効果も大きいという見方が有力である。これらの要望に対して、沃化銀含有率の高い沃臭化銀層を有するコア/シェル型のハロゲン化銀粒子からなる乳剤が盛んに研究されてきた。特に、粒子内部に10モル%以上の高沃化銀相を有するコア/シェル型粒子含有の沃臭化銀乳剤は、例えばカラーネガフィルム用の乳剤として大変注目されてきた。

【0005】ハロゲン化銀乳剤の感度を高める方法として、平板状ハロゲン化銀粒子に転移線を導入する技術が米国特許第4,956,269号に開示されている。一般に、ハロゲン化銀粒子に圧力を加えると、カブリを生じたり減感したりすることが知られているが、転位線を導入した粒子は、圧力が加わることにより著しく減感するという問題を有していた。特開平3-189642号公報には、アスペクト比が2以上でフリンジ部に10本以上の転位線を有する平板状ハロゲン化銀粒子によって占められ、且つ該平板状ハロゲン化銀粒子のサイズ分布が単分散であるハロゲン化銀乳剤が開示されている。しかし、該技術では、転位線を導入することによって生ずる被圧による著しい減感を改良することはできていない。

【0006】コア/シェル型粒子で圧力特性を改良した技術としては、例えば特開昭59-99433号、同60-35726号、同60-147727号に開示の技術が知られている。又、特開昭63-220238号及び特開平1-201649号には、ハロゲン化銀粒子に転位を導入することにより、高感度で粒状性、圧力特性、露光照度依存性等の改良をする技術が開示されている。又、特開平6-235988号には、中間層に高沃度層を有する多重構造型の単分散平板粒子により、圧力耐性を向上した技術が開示されている。また特開平8-62754号には転位線を導入する際の添加銀量での位置を規定し、特開平8-95181号では転位線長さの平均と粒子径の比を規定し、更なる高感度化を達成する技術が開示されている。

【0007】特開平3-15040号には、粒子表面上にイリジウムイオンが存在しないイリジウムイオン含有乳剤とその製造法が開示されている。又、例えば特開平6-175251号にはハロゲン化銀粒子製造工程中にイリジウム化合物を添加した面内エピタキシー型粒子により、1/100秒露光での感度、及び相反則不軌特性を両立させた技術が開示されている。又、例えば特開平7-104406号にはイリジウム化合物の共存下にハロゲン化銀微粒子を添加し、相反則不軌特性を改良した技術が開示されている。

【0008】しかしながら、これらの技術においては、高感度で粒状性に優れ、かつ圧力特性と高照度不軌特性が改良されたハロゲン化銀乳剤として近年の高水準の要求に耐えうるものとして未だ満足できるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、感度粒状比に優れ、かつ圧力特性と高照度不軌特性が改良されたハロゲン化銀乳剤及びそれを用いる感光材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、含有されるハロゲン化銀粒子の粒径の変動係数が20%以下で、且つその投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該平板粒子が粒子外周領域に1粒子あたり10本以上の転位線を有し、該転位線の長さの変動係数が20%以下であるハロゲン化銀乳剤、含有されるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該平板粒子の粒径の変動係数が20%以下で、且つ該平板粒子は粒子外周領域に1粒子あたり10本以上の転位線を有し、該転位線の長さの変動係数が20%以下であるハロゲン化銀乳剤、前記外周領域の転位線が1粒子あたり30本以上であること、及び支持体上に前記ハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料、によって達成される。

【0011】以下、各発明毎に、詳細に述べる。

【0012】本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は平板粒子である。平板粒子とは、結晶学的には双晶に分類される。

【0013】双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィッシュコレスポンデンツ (Photographische Korrespondenz) 第99巻、p100、同第100巻、p57に詳しく述べられている。

【0014】本発明における平板粒子は、主平面に平行な双晶面を2枚以上有するのが好ましい。双晶面は透過型電子顕微鏡により観察することができる。具体的な方法は次の通りである。まず、含有される平板粒子が、支持体上にはほぼ主平面が平行に配向するようにハロゲン化銀乳剤を塗布し、試料を作成する。これをダイヤモンド・カッターを用いて切削し、厚さ0.1 $\mu$ m程度の薄片を得る。この薄片を透過型電子顕微鏡で観察することにより双晶面の存在を確認することができる。

【0015】前記2枚の双晶面間の距離の平均は、上記の透過型電子顕微鏡を用いた切片の観察において、主平面に対しほぼ垂直に切断された断面を示す平板粒子を任

意に1000個以上選び、主平面に平行な偶数枚の双晶面の内、最も距離の短い2枚の双晶面間距離をそれぞれの粒子について求め、加算平均することにより得られる。

【0016】本発明において、双晶面間距離の平均は0.01 $\mu$ m~0.05 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは0.013 $\mu$ m~0.025 $\mu$ mである。

【0017】本発明において、双晶面間距離は、核形成時の過飽和状態に影響を及ぼす因子、例えばゼラチン濃度、ゼラチン種、温度、沃素イオン濃度、pBr、pH、イオン供給速度、攪拌回転数等の諸因子の組み合わせにおいて適切に選択することにより制御することができる。一般に核形成を高過飽和状態で行なうほど、双晶面間距離を短くすることができる。

【0018】過飽和因子に関する詳細は、例えば特開昭63-92924号、或いは特開平1-213637号等の記述を参考にすることができる。

【0019】本発明の平板粒子の厚さの平均は、前述の透過型電子顕微鏡を用いた切片の観察により、同様にしそれぞれの粒子について厚さを求め、加算平均することにより得られる。平板粒子の厚さの平均は0.05 $\mu$ m~1.5 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは0.07 $\mu$ m~0.50 $\mu$ mである。

【0020】本発明における平板粒子の粒径は、該ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径 (該ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径) で示され、0.1~5.0 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは0.2~2.5 $\mu$ mである。

【0021】本発明の平板粒子は、全投影面積の50%以上がアスペクト比 (粒径/粒子厚さ) が2以上のものを言うが、好ましくは全投影面積の50%以上がアスペクト比5以上であり、更に好ましくは全投影面積の60%以上がアスペクト比7以上であり、特に好ましくは全投影面積の70%以上がアスペクト比9以上である。

【0022】粒径は、例えば該粒子を電子顕微鏡で1万倍から7万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる (測定粒子個数は無差別に1000個以上あることとする)。

【0023】ここに、平均粒径 $r$ は、粒径 $r_i$ を有する粒子の頻度 $n_i$ と $r_i^3$ との積 $n_i \times r_i^3$ が最大となるときに粒径 $r_i$ と定義する (有効数字3桁、最小桁数字は4捨5入する)。

【0024】本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は単分散である。ここでの単分散性は、

(標準偏差/平均粒径)  $\times 100$  [%]

によって分布の広さを定義したとき (粒径の変動係数) 20%以下であり、好ましくは16%以下である。ここに平均粒径及び標準偏差は、上記で定義した粒径 $r_i$ から求めるものとする。

【0025】本発明における平板粒子は核となるコアと該コアを被覆するシェルとから構成されていても、コア／シェルが形成されていなくてもよく、シェルは1層或いはそれ以上の層によって形成されていてもよい。

【0026】本発明の平板粒子が上記コア／シェル型粒子からなる場合、コアとシェルのハロゲン組成は任意に選ぶことができるが、コアの占める割合は、粒子全体の銀量の1～60%とするのが好ましく、4～40%が更に好ましい。またコアとシェルの沃化銀含有率が異なる場合、コア部とシェル部との沃化銀含有率の差は、シャープな境界を有するものがよく、コアとシェルの間に中間層を少なくとも1層、介在させたものも好ましく用いられる。

【0027】本発明のハロゲン化銀乳剤が上記中間層を有するコア／シェル型平板粒子を含有してなる場合、中間層の好ましい体積は粒子全体の銀量の0.1～20%、更に好ましくは0.5～10%である。中間層とシェルの沃化銀含有率差は、中間層の沃化銀含有率がシェルの沃化銀含有率に対して2モル%以上高いことが好ましい。

【0028】本発明における平板粒子の平均沃化銀含有率は10モル%以下が好ましく、7モル%以下がより好ましく、更に好ましくは4モル%以下である。

【0029】本発明のハロゲン化銀乳剤は上記のように沃臭化銀を主として含有させるのが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲で他の組成のハロゲン化銀、例えば塩化銀を含有させることができる。

【0030】上記コア／シェル型ハロゲン化銀粒子における沃化銀の分布状態は、各種の物理的測定法によって検知することができ、例えば日本写真学会・1981年度年次大会講演要旨集に記載されているような、低温でのルミネッセンスの測定やX線回折法によって調べることができる。

【0031】本発明の平板粒子の形成手段としては、当該分野でよく知られている種々の方法を用いることができる。即ち、シングル・ジェット法、コントロールド・ダブルジェット法、コントロールド・トリプルジェット法等を任意に組み合わせて使用することができるが、高度な単分散粒子を得るためには、ハロゲン化銀粒子の生成される液相中のpAgをハロゲン化銀粒子の成長速度に合わせてコントロールすることが重要である。pAg値としては7.0～11.5の領域を使用し、好ましくは7.5～11.0、更に好ましくは8.0～10.5の領域を使用する。

【0032】添加速度の決定にあたっては、特開昭54-48521号、同58-49938号に記載の技術を参考にできる。

【0033】本発明の平板粒子の製造時に、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることもできるし、ハロゲン化銀溶剤を使

用しなくても良い。

【0034】本発明の平板粒子は、潜像が主として表面に形成される粒子或いは主として粒子内部に形成される粒子のいずれであっても良い。

【0035】本発明の平板粒子は、分散媒の存在下、即ち、分散媒を含む水溶液中で製造される。ここで、分散媒を含む水溶液とは、ゼラチンその他の親水性コロイドを構成し得る物質（バインダーとなり得る物質等）により保護コロイドが水溶液中に形成されているものをいい、好ましくはコロイド状の保護ゼラチンを含有する水溶液である。

【0036】上記保護コロイドとしてゼラチンを用いる場合は、ゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・グアイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

【0037】保護コロイドとして用いることができるゼラチン以外の親水性コロイドとしては、例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体；アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一或いは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質がある。

【0038】ゼラチンの場合は、パギー法におけるゼリー強度200以上のものを用いることが好ましい。

【0039】本発明における平板粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、鉄塩、ロジウム塩、イリジウム塩、インジウム塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0040】本発明における平板粒子は、粒子の成長終了後に不要な可溶性塩類を除去したものであってもよいし、或いは含有させたままのものでも良い。又、特開昭60-138538号に記載の方法の様に、ハロゲン化銀粒子の成長の任意の点で脱塩を行なう事も可能である。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure、以下RDと略す。）17643号II項に記載の方法に基づいて行なうことができる。更に詳しくは、沈澱形成後、或いは物理熱成後の乳剤から可溶性塩を除去するためには、ゼラチンをゲル化させて行なうヌーデル水洗法を用いても良く、また無機塩類、アニオン性界面活性

剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸）、或いはゼラチン誘導体（アシル化ゼラチン、カルバモイル化ゼラチン等）を利用した沈澱法（フロキュレーション）を用いても良い。

【0041】本発明において、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率及び平均沃化銀含有率は、EPMA法（Electron Probe Micro Analyzer法）を用いることにより求めることが可能である。この方法は、乳剤粒子を互いに接触しない様に良く分散したサンプルを作成し、電子ビームを照射する電子線励起によるX線分析より極微小な部分の元素分析が行える。この方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン組成が決定できる。少なくとも50個の粒子についてEPMA法により沃化銀含有率を求めれば、それらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。

【0042】本発明における平板粒子は、沃化銀含有率が粒子間でより均一になっていることが好ましい。EPMA法により粒子間の沃化銀含有率の分布を測定した時に、相対標準偏差が30%以下、更に20%以下であることが好ましい。

【0043】本発明の平板粒子の表面のハライド組成は、XPS法（X-ray Photoelectron Spectroscopy法：X線光電子分光法）によって次の様に求められる。ここで表面とは、ハロゲン化銀粒子の最表面を含む粒子の最外層であって、粒子の最表面から50Åまでの深さをいう。

【0044】XPS法は従来から、ハロゲン化銀粒子表面の沃化銀含有率を求める方法として特開平2-24188号等に開示されている。しかし、室温で測定を行った場合、X線照射に伴う試料が破壊されるため、最表面の正確な沃化銀含有率は求められなかった。本発明者らは試料を破壊の起さない温度まで冷却する事により、表面の沃化銀含有率を正確に求めることに成功した。その結果、特にコア/シェル粒子の様な表面と内部の組成が異なる粒子や、最表面に高沃度層や低沃度層が局在している粒子では、室温での測定値はX線照射によるハロゲン化銀の分解とハライド（特に沃度）の拡散のために真の組成とは大きく異なることが明らかになった。

【0045】ここで用いられるXPS法とは具体的には次の通りである。

【0046】乳剤に蛋白質分解酵素（プロナーゼ）0.05重量%水溶液を加え、45℃で30分間攪拌してゼラチンを分解した。これを遠心分離して乳剤粒子を沈降させ、上澄み液を除去する。次に蒸留水を加えて乳剤粒子を蒸留水中に分散させ、遠心分離し、上澄み液を除去する。乳剤粒子を水中に再分散させ、鏡面研磨したシリコンウエハー上に薄く塗布して測定試料とする。この様にして作成した試料を用いて、XPSによる表面沃度測定を行った。X線照射による試料の破壊を防ぐため、試

料はXPS測定用チャンバー内で-110~-120℃に冷却した。プローブ用X線としてMgK $\alpha$ をX線源電圧15kV、X線源電流40mAで照射し、Ag 3d5/2、Br 3d、I 3d3/2電子について測定した。測定されたピークの積分強度を感度因子（Sensitivity Factor）で補正し、これらの強度比から表面のハライド組成を求めた。

【0047】ハロゲン化銀粒子の転位は、例えば、J. F. Hamilton、Phot. Sci. Eng.、vol11、57（1967）や、T. Shiozawa、J. Soc. Photo. Sci. Japan、vol135、213（1972）に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力を掛けないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐ様に試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時、粒子の厚みが厚いほど、電子線が透過し難くなるので、高圧型（0.25 $\mu$ mの厚さの粒子に対し200kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0048】この様な方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直な方向から見た場合の各粒子についての転位の位置及び数を求めることができる。

【0049】本発明の平板粒子は平板粒子の外周領域に転位線を有する。ここで言う平板粒子の外周領域とは、主平面に対して垂直方向から見たとき、平板粒子の中心領域の外側の環状領域に相当する面積を有し、かつ平板粒子の厚さを有する管状部分領域をいう。また平板粒子の主平面の中心領域とは、平板粒子の主平面と等しい面積をもつ円の半径の80%の半径を有し、中心（主平面の重心と同じ）を共有したときの円形部分にある平板粒子の厚さを有する円柱状部分領域のことである。

【0050】該外周領域の転位線の長さは5nm以上100nm以下が好ましい。より好ましくは20nm以上60nm以下である。転位線長さの分布とは前記転位線長さの変動係数のことで20%以下であり、好ましくは15%以下である。

【0051】又、粒子1個あたりに存在する転位線の本数も単分散であるのが好ましい。1粒子中に存在する転位線の本数の測定は次の様にして行う。入射電子に対して傾斜角度を変えた一連の粒子写真を各粒子について撮影し、転位線の存在を確認する。この時、転位線の本数を数えられるものについてはその本数を数える。転位線が密集して存在したり、又は転位線が互いに交わっている時等、1粒子あたりの転位線の本数を数える事ができない場合は多数の転位線が存在すると数える。

【0052】本発明の粒子は転位線が1粒子あたり10本以上存在する粒子が投影面積の50%以上存在する。好ましくは20本以上の粒子が60%以上を、更に好ま

しくは30本以上の粒子が70%以上存在する。

【0053】本発明における転位線の長さ、長さの分布の適切なコントロールは、全添加銀量に対する転位線導入位置、pH、pAg、温度、導入方法、導入後のシェル成長環境等を最適に組み合わせることによって達成できる。

【0054】全添加銀量に対する転位線導入時期は全銀量の90重量%を添加する以前、好ましくは80重量%以前、更に好ましくは70重量%以前である。

【0055】pHは任意に選ぶことができるが好ましくは5.0～6.5である。

【0056】pAgは任意に選ぶことができるが、外周領域に選択的に転位線を形成させるためには、成長工程において、外周領域に転位線を導入するための沃素イオン源（例えば、沃化銀微粒子、沃素イオン放出剤）を基盤粒子に添加した後の粒子成長におけるpAgを高める事が重要である。しかしながら、pAgを高くしすぎると、粒子成長と同時にいわゆるオストワルド熟成が進行し、平板粒子の単分散性が劣化してしまう。従って、成長工程において平板粒子の外周領域を形成させるときのpAgは、8～12が好ましく、9.5～11が更に好ましい。又、沃素イオン源として沃素イオン放出剤を使用する場合は、その添加量を増加させることによって外周領域に有効に転位線を形成させる事ができる。沃素イオン放出剤の添加量としては、ハロゲン化銀1モル当たり0.5モル以上が好ましく、1～3モルが更に好ましい。

【0057】転位線を形成する温度は60℃以下、好ましくは50℃以下で最も好ましいのは40℃以下である。

【0058】本発明の平板粒子への転位線の導入法としては、例えば沃化カリウムの様な沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、沃素イオンを含む溶液のみを添加する方法、沃化銀を含む微粒子乳剤を添加する方法、又は特開平6-11781号に記載されている様な沃素イオン放出剤を用いる方法等の、公知の方法を利用して所望の位置で転位線の起源となる転位を形成することができる。これらの方法の中では、沃化銀を含む微粒子乳剤を添加する方法、沃素イオン放出剤を添加する方法が好ましい。

【0059】沃素イオン放出剤を用いる場合は、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-ヨードエタノール、2-ヨードアセトアミド等を好ましく用いることができる。

【0060】沃化銀を含む微粒子乳剤を添加して転位線を導入する方法においては、特に微粒子乳剤の消失速度に見合ったシェル成長条件を適切に選択することが大切である。即ち、微粒子乳剤で転位線を導入後、シェル添加初期には微粒子乳剤の消失速度に合わせた添加速度を選択し、微粒子乳剤が消失した後は粒子の成長速度に

見合った添加速度を選択する。肝要なのは微粒子乳剤の消失と粒子の成長のために不連続に添加速度を変化させることにある。

【0061】微粒子乳剤を消失させるための第一シェル形成時の銀とハライドの添加流速はハロゲン化銀1モル当たり毎分0.2～1.0モルが好ましく、更に好ましくは0.4～0.8モルである。

【0062】微粒子乳剤が消失した後に粒子を成長させる第二シェル形成の銀とハライドの添加速度はハロゲン化銀1モル当たり毎分0.8～1.6モルが好ましく、更に好ましくは1.1～1.4モルである。

【0063】本発明の平板粒子は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感、セレン増感、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法等を単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0064】本発明の平板粒子は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は、単独で用いてもよいが2種類以上を組み合わせ用いても良い。増感色素と共にそれ自身分光増感作用をもたない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させても良い。

【0065】本発明のハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。

【0066】本発明の感光材料の乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は可溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

【0067】本発明の感光材料の乳剤層にはカプラーが用いられる。更に色補正の効果を有している競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤の様な写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0068】本発明の感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有されても良い。

【0069】本発明の感光材料には、マット剤、滑剤、画像安定剤、ホルマリンスカベンジャー、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、界面活性剤、現像促進剤や現像遅延剤を添加できる。

【0070】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0071】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明す

るが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0072】実施例1

〈本発明乳剤EM-1の調製〉

《核形成工程》反応容器内の下記反応母液(Gr-1)を30℃に保ち、特開昭62-160128号に記載の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数400回転/分で攪拌

(Gr-1)

アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万) 40.50g

臭化カリウム 12.40g

蒸留水で16.2リットルに仕上げる

(S-1)

硝酸銀 862.5g

蒸留水で4.06リットルに仕上げる

(H-1)

臭化カリウム 604.5g

蒸留水で4.06リットルに仕上げる。

【0074】《熟成工程》上記核形成工程終了後に(G-1)液を加え、30分間を要して60℃に昇温した。この間、反応容器内の乳剤の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を2Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。続いて、

(G-1)

アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万) 173.9g

【0076】

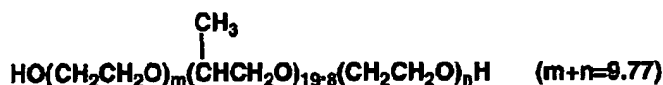
しながら、1Nの硫酸を用いてpHを1.96に調整した。その後ダブルジェット法を用いて(S-1)液と(H-1)液を一定の流量で1分間で添加し核形成を行った。

【0073】

アンモニア水溶液を加えてpHを9.3に調整し、更に7分間保持した後、酢酸水溶液を用いてpHを6.1に調整した。この間の銀電位を2Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。

【0075】

【化1】



の10重量%メタノール溶液

5.80ml

【0077】蒸留水で4.22リットルに仕上げる。

【0078】《粒子成長工程》熟成工程終了後、続いてダブルジェット法を用いて前記(S-1)液と(H-1)液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)37分間で添加した。添加終了後に(G-2)液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続いて(S-2)液と(H-2)液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約2倍)40分間で添加した。この間乳剤の銀電位を2Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。上記添

(S-2)

硝酸銀 2.10kg

蒸留水で3.53リットルに仕上げる

(H-2)

臭化カリウム 859.5g

沃化カリウム 24.45g

蒸留水で2.11リットルに仕上げる

(H-3)

臭化カリウム 587.0g

沃化カリウム 8.19g

蒸留水で1.42リットルに仕上げる

加終了後に、反応容器内の乳剤温度を15分間を要して40℃に降温した。その後、3Nの臭化カリウム溶液を用いて反応容器内の銀電位を-39mVに調整し、続いて(F-1)液を407.5g加えた後、(S-2)液と(H-3)液を流量を加速しながら(添加流量の比を表1に示すように微粒子乳剤の消失に合わせた第一シェル部とシェル成長させるための第二シェル部に分け、不連続に流量を変化させた)25分間で添加した。

【0079】



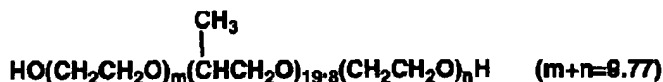
(G-2)

オセインゼラチン

284.9 g

【0080】

【化2】



の10重量%メタノール溶液

7.75ml

【0081】

蒸留水で1.93リットルに仕上げる

(F-1)

3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子(平均粒径0.05 $\mu\text{m}$ )からなる微粒子

乳剤(\*)

407.5 g

\*調製法は次の通り: 0.06モルの沃化カリウムを含む6.0重量%のゼラチン溶液5000mlに、7.06モルの硝酸銀と、7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液、それぞれ2000mlを、10分間掛けて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。仕上がり重量は12.53kgであった。

【0082】上記粒子成長終了後に、特開平5-72658号に記載の方法に従い脱塩処理を施し、その後ゼラチンを加え分散し、40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。かくして得られた乳剤をEM-1とする。

【0083】得られた乳剤粒子の電子顕微鏡写真から、全投影面積の50%が平均粒径1.50 $\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比7.4、粒径分布15.0%の平板粒子であることが確認された。

【0084】〈本発明乳剤EM-2の調製〉核形成工程及び熟成工程はEM-1と同様にして粒子形成を行った後、成長工程を次のように変更して本発明乳剤EM-2を調製した。

(S-2)

硝酸銀

2.10kg

蒸留水で3.53リットルに仕上げる

(H-2)

臭化カリウム

859.5 g

沃化カリウム

24.45 g

蒸留水で2.11リットルに仕上げる

(H-3)

臭化カリウム

587.0 g

沃化カリウム

8.19 g

蒸留水で1.42リットルに仕上げる

(G-2)

オセインゼラチン

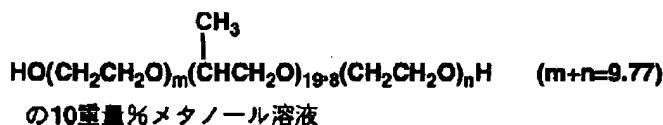
284.9 g

【0087】

【化3】

【0085】《成長工程》熟成工程終了後、続いてダブルジェット法を用いて前記(S-1)液と(H-1)液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)37分間で添加した。添加終了後に(G-2)液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続いて(S-2)液と(H-2)液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約2倍)40分間で添加した。この間乳剤の銀電位を2Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。上記添加終了後に、反応容器内の乳剤温度を15分間を要して40℃に降温した。その後、(Z-1)液、次いで(SS)液を添加し、水酸化カリウム水溶液を用いてpHを9.3に調整し、4分間熟成しながら沃素イオンを放出させた。その後、酢酸水溶液を用いてpHを5.0に調整し、次いで3Nの臭化カリウム溶液を用いて反応容器内の銀電位を-39mVに調整した後、(S-2)液と(H-3)液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比を表1に示すように連続的に変化させた)25分間で添加した。

【0086】



7.75ml

【0088】

蒸留水で1.93リットルに仕上げる

(Z-1)

p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム 83.4g

蒸留水で1.00リットルに仕上げる

(SS)

亜硫酸ナトリウム 29.0g

蒸留水で0.30リットルに仕上げる。

【0089】上記粒子成長終了後に、特開平5-72658号に記載の方法に従い脱塩処理を施し、その後ゼラチンを加え分散し、40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。かくして得られた乳剤をEM-2とする。

【0090】得られた乳剤粒子の電子顕微鏡写真から、全投影面積の50%が平均粒径1.51μm、平均アスペクト比7.2、粒径分布14.5%の平板粒子であることが確認された。

【0091】〈本発明乳剤EM-3の調製〉EM-1の成長工程における(S-2)のホスト形成部分の添加で銀量を変化させてEM-3を調整した。

【0092】得られた乳剤粒子の電子顕微鏡写真から、全投影面積の50%が平均粒径1.50μm、平均アスペクト比6.5、粒径分布20%の平板粒子であることが確認された。

【0093】〈比較乳剤EM-4の調製〉EM-1の成長工程の(S-2)液と(H-3)液の添加を終了時と開始時の添加流量の比を表1に示す様に連続的に変化させて行った以外は同様にしてEM-4を作製した。

【0094】得られた乳剤粒子の電子顕微鏡写真から、全投影面積の50%が平均粒径1.50μm、平均アスペクト比7.3、粒径分布25.0%の平板粒子であることが確認された。

【0095】〈比較例乳剤EM-5調製〉EM-3の成長工程の(S-2)液と(H-3)液の添加を終了時と開始時の添加流量の比を表1に示す様に連続的に変化させて行った以外は同様にしてEM-5を作製した。

【0096】得られた乳剤粒子の電子顕微鏡写真から、全投影面積の50%が平均粒径1.49μm、平均アスペクト比6.4、粒径分布32%の平板粒子であることが確認された。

【0097】〈本発明乳剤EM-6の調製〉EM-1の核形成過程において(Gr-1)、(S-1)、(H-1)の液量を調整して、全投影面積の50%が平均粒径0.66μm、平均アスペクト比3.2、粒径分布18%の平板粒子であるEM-6を作製した。

【0098】各乳剤の特性について表1にまとめる。

【0099】

【表1】

乳剤名	平均粒径 (μm)	分布 (%)	平均 アスペクト 比	シエラ流速不連続変化		シエラ流速 連続変化 (mol/min)	一粒子あたりの 転位線本数/ 個数比率 <sup>*</sup>	転位線 平均長さ (nm)	転位線 長さ分布 (%)	
				第一シエラ 形成流速 (mol/min)	第二シエラ 形成流速 (mol/min)					
EM-1	1.50	15.0	7.4	0.3~0.5	1.2~1.3	—	30本/65%	40	20	本発明
EM-2	1.51	14.5	7.2	—	—	0.9~1.2	30本/80%	45	13	本発明
EM-3	1.50	20.0	6.5	0.3~0.5	1.0~1.1	—	10本/50%	100	20	本発明
EM-4	1.50	25.0	7.3	—	—	1.0~1.2	30本/70%	40	30	比較例
EM-5	1.49	20.0	6.4	—	—	0.9~1.1	30本/65%	120	30	比較例
EM-6	0.66	18.0	3.2	0.6~0.7	1.4~1.5	—	30本/65%	27	20	本発明

<sup>\*</sup>全Ag<sup>+</sup>化銀粒子に対する、転位線を10本以上有する粒子の個数比率

【0100】実施例2

〈感光材料試料の作製〉乳剤EM-1~EM-6に、金-硫黄増感を最適に施し、これらの乳剤を用いてトリアセチルセルロースフィルム支持体上に下記に示す組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真感光材料を作製した。

【0101】以下の全ての記載において、感光材料中の添加量は、特に記載のない限り1m<sup>2</sup>当たりのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀及びコロイド銀は、銀に換算して示し、増感色素は、ハロゲン化銀1モル当たりのモル数で示した。

【0102】多層カラー写真感光材料試料101(本発

明の乳剤EM-1を使用)の構成は以下の通りである。

【0103】

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.16
紫外線吸収剤(UV-1)	0.20
高沸点溶媒(OIL-1)	0.16
ゼラチン	1.60

第2層：中間層

化合物(SC-1)	0.14
高沸点溶媒(OIL-2)	0.17
ゼラチン	0.80

第3層：低感度赤感性層

沃臭化銀乳剤A	0.15
沃臭化銀乳剤B	0.35
増感色素(SD-1)	$2.0 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-2)	$1.4 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-3)	$1.4 \times 10^{-5}$
増感色素(SD-4)	$0.7 \times 10^{-4}$
シアンカブラー(C-1)	0.53
カラーDシアンカブラー(CC-1)	0.04
DIR化合物(D-1)	0.025
高沸点溶媒(OIL-3)	0.48
ゼラチン	1.09

第4層：中感度赤感性層

沃臭化銀乳剤B	0.30
沃臭化銀乳剤C	0.34
増感色素(SD-1)	$1.7 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-2)	$0.86 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-3)	$1.15 \times 10^{-5}$
増感色素(SD-4)	$0.86 \times 10^{-4}$
シアンカブラー(C-1)	0.33
カラーDシアンカブラー(CC-1)	0.013
DIR化合物(D-1)	0.02
高沸点溶媒(OIL-1)	0.16
ゼラチン	0.79

第5層：高感度赤感性層

沃臭化銀乳剤D	0.95
増感色素(SD-1)	$1.0 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-2)	$1.0 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-3)	$1.2 \times 10^{-5}$
シアンカブラー(C-2)	0.14
カラーDシアンカブラー(CC-1)	0.016
高沸点溶媒(OIL-1)	0.16
ゼラチン	0.79

第6層：中間層

化合物(SC-1)	0.09
高沸点溶媒(OIL-2)	0.11
ゼラチン	0.80

第7層：低感度緑感性層

沃臭化銀乳剤A	0.12
沃臭化銀乳剤B	0.38

増感色素 (SD-4)	$4.6 \times 10^{-5}$
増感色素 (SD-5)	$4.1 \times 10^{-4}$
マゼンタカプラー (M-1)	0.14
マゼンタカプラー (M-2)	0.14
カラーマゼンタカプラー (CM-1)	0.06
高沸点溶媒 (OIL-4)	0.34
ゼラチン	0.70
第8層：中間層	
ゼラチン	0.41
第9層：中感度緑感性層	
沃臭化銀乳剤B	0.30
沃臭化銀乳剤C	0.34
増感色素 (SD-6)	$1.2 \times 10^{-4}$
増感色素 (SD-7)	$1.2 \times 10^{-4}$
増感色素 (SD-8)	$1.2 \times 10^{-4}$
マゼンタカプラー (M-1)	0.04
マゼンタカプラー (M-2)	0.04
カラーマゼンタカプラー (CM-1)	0.017
DIR化合物 (D-2)	0.025
DIR化合物 (D-3)	0.002
高沸点溶媒 (OIL-4)	0.12
ゼラチン	0.50
第10層：高感度緑感性層	
乳剤EM-1	0.95
増感色素 (SD-6)	$7.1 \times 10^{-5}$
増感色素 (SD-7)	$7.1 \times 10^{-5}$
増感色素 (SD-8)	$7.1 \times 10^{-5}$
マゼンタカプラー (M-1)	0.09
カラーマゼンタカプラー (CM-1)	0.011
高沸点溶媒 (OIL-4)	0.11
ゼラチン	0.79
第11層：イエローフィルター層	
黄色コロイド銀	0.08
化合物 (SC-1)	0.15
高沸点溶媒 (OIL-2)	0.19
ゼラチン	1.10
第12層：低感度青感性層	
沃臭化銀乳剤A	0.12
沃臭化銀乳剤B	0.24
沃臭化銀乳剤C	0.12
増感色素 (SD-9)	$6.3 \times 10^{-5}$
増感色素 (SD-10)	$1.0 \times 10^{-5}$
イエローカプラー (Y-1)	0.50
イエローカプラー (Y-2)	0.50
DIR化合物 (D-4)	0.04
DIR化合物 (D-5)	0.02
高沸点溶媒 (OIL-2)	0.42
ゼラチン	1.40
第13層：高感度青感性層	
沃臭化銀乳剤C	0.15

沃臭化銀乳剤E	0.80
増感色素(SD-9)	$8.0 \times 10^{-5}$
増感色素(SD-11)	$3.1 \times 10^{-5}$
イエローカプラー(Y-1)	0.12
高沸点溶媒(OIL-2)	0.05
ゼラチン	0.79

## 第14層: 第1保護層

沃臭化銀乳剤(平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ 、沃化銀含有率1.0モル%)	0.40
紫外線吸収剤(UV-1)	0.065
高沸点溶媒(OIL-1)	0.07
高沸点溶媒(OIL-3)	0.07
ゼラチン	0.65

## 第15層: 第2保護層

アルカリ可溶性マツト剤(平均粒径 $2 \mu\text{m}$ )	0.15
ポリメチルメタクリレート(平均粒径 $3 \mu\text{m}$ )	0.04
滑り剤(WAX-1)	0.04
ゼラチン	0.55

尚上記組成物の他に、塗布助剤Su-1、分散助剤Su-2、粘度調整剤、硬膜剤H-1、H-2、安定剤ST-1、かぶり防止剤AF-1、平均分子量10,000及び平均分子量1,100,000の2種のAF-2、及び防腐剤DI-1を添加した。

【0104】上記試料に用いた乳剤は、下記のとおりである。尚平均粒径は、立方体に換算した粒径で示した。また、各乳剤は、金・硫黄増感を最適に施した。

【0105】

【表2】

乳剤名	平均 AgI 含有率(モル%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	晶癖	直径/ 厚み比	備考
乳剤A	4.0	0.30	正常晶	1	
乳剤B	6.0	0.42	正常晶	1	
乳剤C	6.0	0.55	正常晶	1	
乳剤D	6.0	0.85	双晶平板	4	
乳剤E	6.0	0.95	双晶平板	4	
乳剤F	8.0	0.95	双晶平板	4	Pb, 沃素
乳剤G	8.0	0.95	双晶平板	4	In, 沃素
乳剤H	8.0	0.95	双晶平板	4	Fe, 沃素
乳剤I	8.0	0.95	双晶平板	4	Pb, In, 沃素
乳剤J	8.0	0.95	双晶平板	4	Pb, 転移線, 沃素
乳剤K	8.0	0.95	双晶平板	4	Pb, PTTS
乳剤L	4.0	0.55	正常晶	1	Pb, 沃素
乳剤M	4.0	0.55	正常晶	1	In, 沃素

【0106】乳剤F~Mはそれぞれ備考欄の金属を $1 \times 10^{-5}$ モル/1モルAg含有し、粒子形成中に沃素またはPTTS(パトトルエンチオスルホン酸)を添加している。

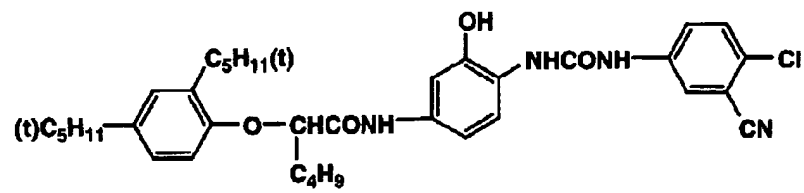
【0107】試料はマルチスライドホッパー型コーターにて、一回目は第1層から第8層までを、2回目はその

上に第9層から第15層までをそれぞれ同時に塗設した。試料101の銀換算塗布量は $6.25 \text{ g/m}^2$ 、乾燥膜厚は $18 \mu\text{m}$ であった。

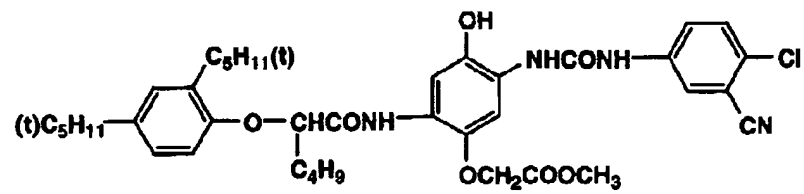
【0108】

【化4】

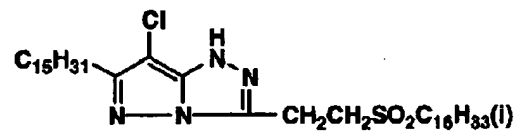
C-1



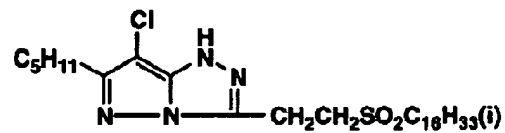
C-2



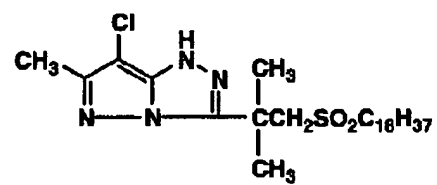
M-1



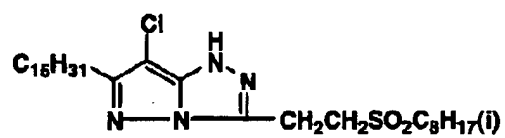
M-2



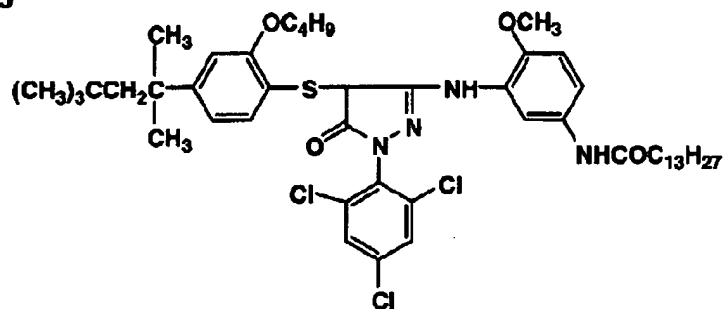
M-3



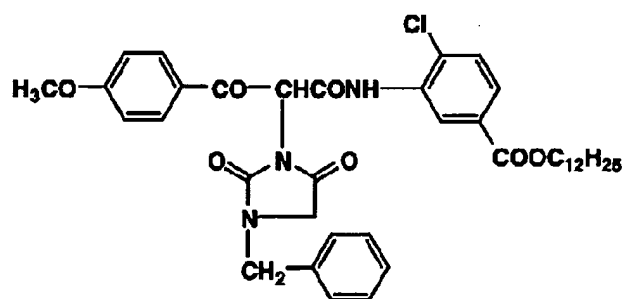
M-4



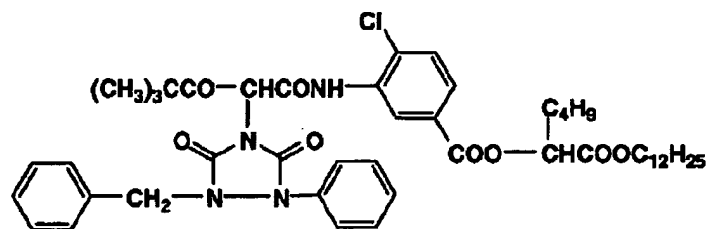
M-5



Y-1



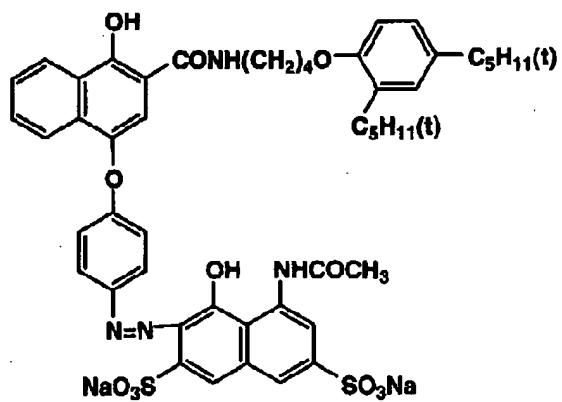
Y-2



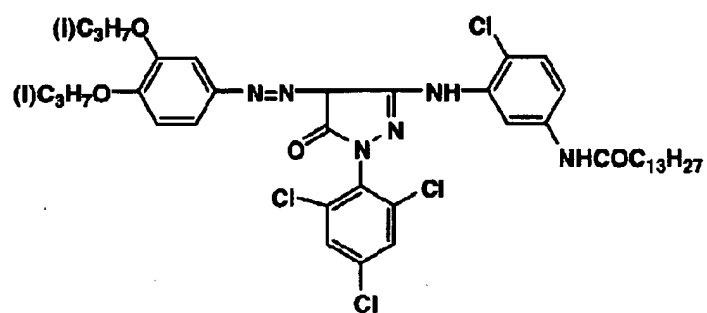
【0110】

【化6】

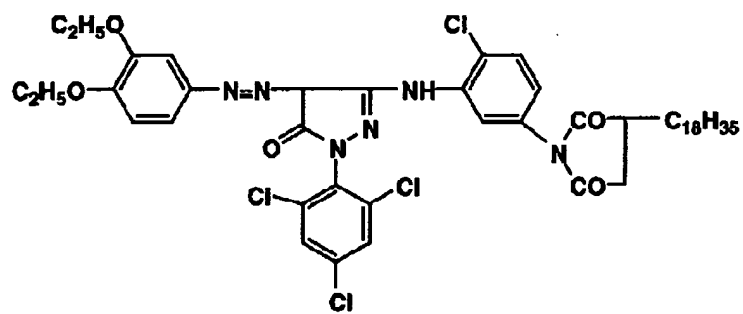
CC-1



CM-1



CM-2

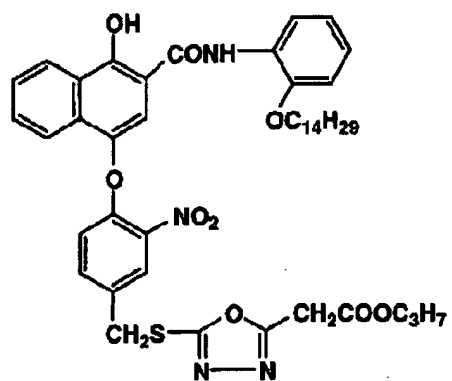


【0111】

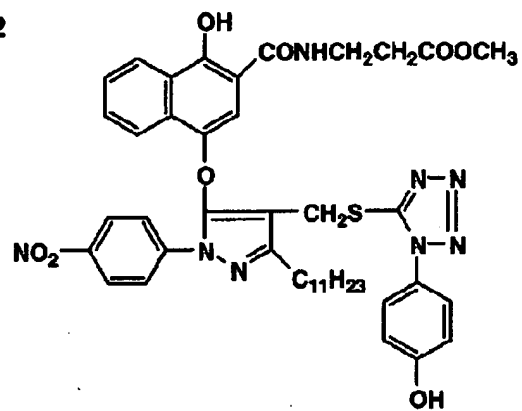
【化7】



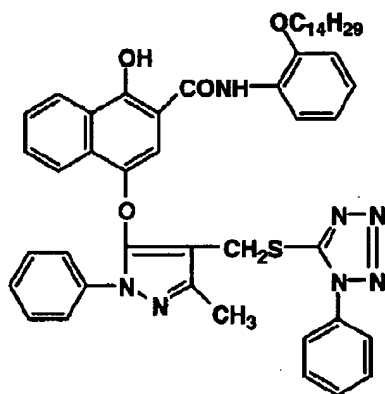
D-1



D-2



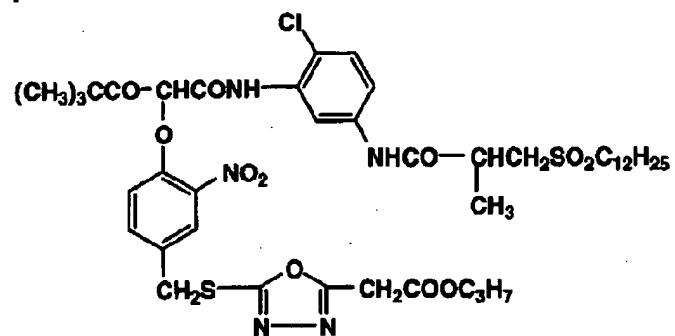
D-3



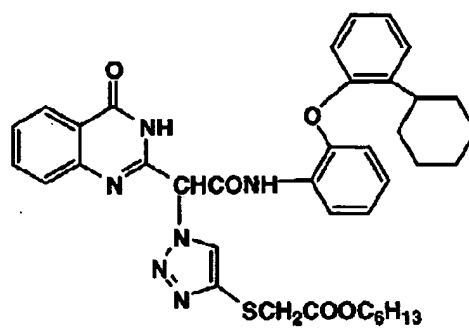
【0112】

【化8】

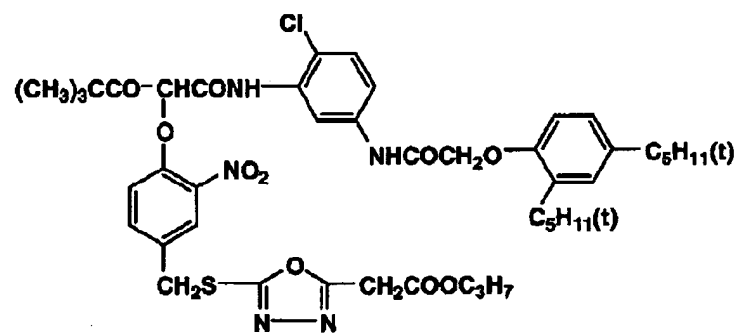
D-4



D-5



D-6



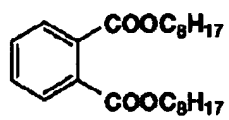
【0113】

【化9】

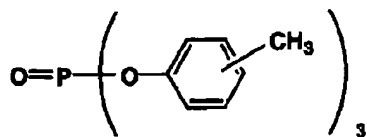
OIL-1

【0114】

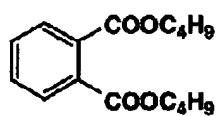
【化10】



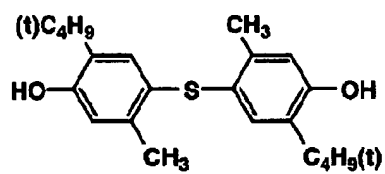
OIL-2



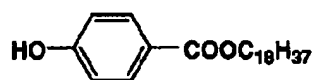
OIL-3



OIL-4

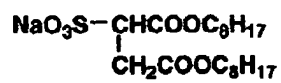


OIL-5

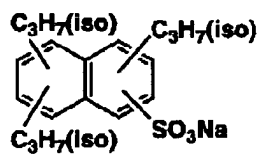


Cc1cc(O)c(C18H37)cc1O
$$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\left(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}\right)_n-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$$

**SU-1**

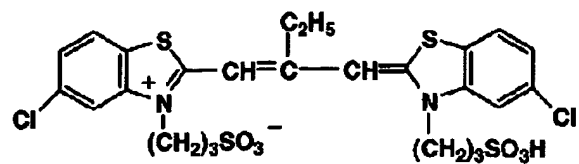


**SU-2**

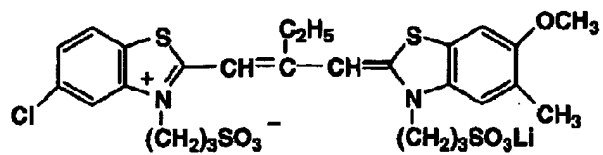


【化1 1】

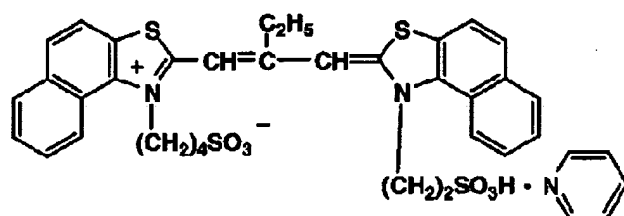
SD-1



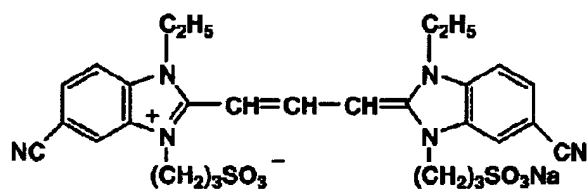
SD-2



SD-3



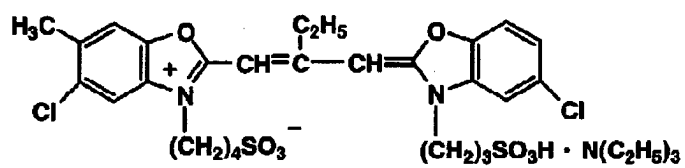
SD-4



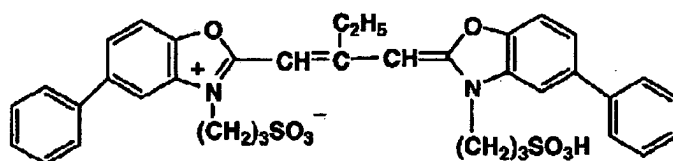
【0116】

【化12】

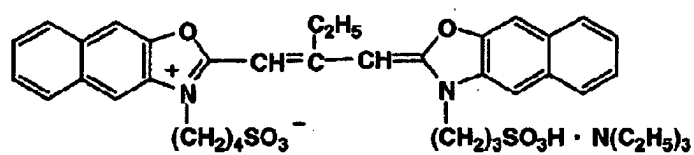
SD-5



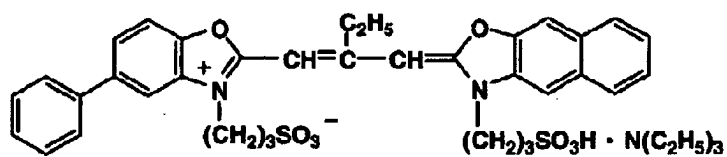
SD-6



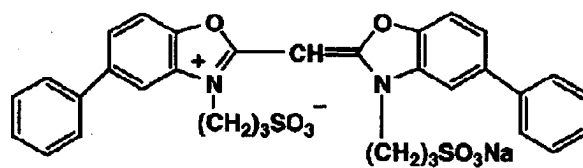
SD-7



SD-8



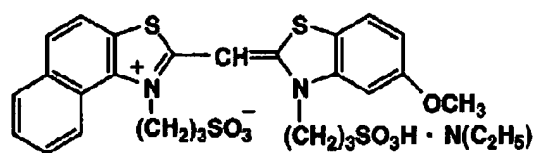
SD-9



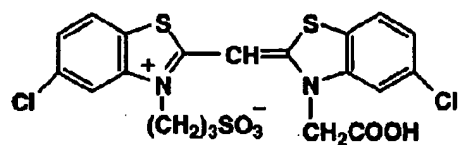
【0117】

【化13】

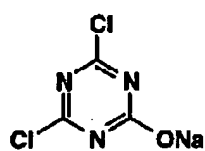
SD-10



SD-11



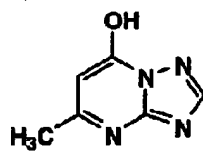
H-1



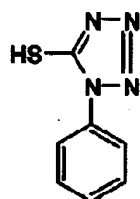
H-2



ST-1



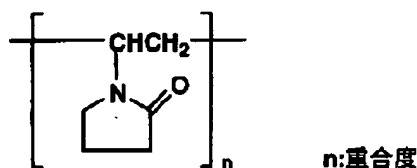
AF-1



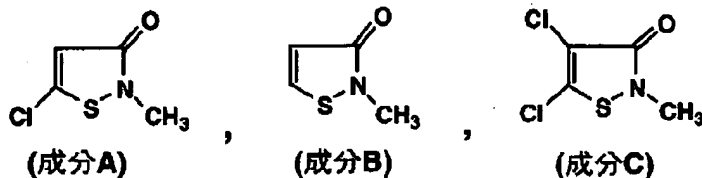
【0118】

【化14】

## AF-2



## DI-1(下記3成分の混合物)



## 成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比)

【0119】EM-1に代えてEM-2～EM-5を用いた以外は試料101と同様にして多層カラー写真感光材料試料102～105を作製した。また試料102において、更に第7層(低感度緑感性層)の沃臭化銀乳剤A及び沃臭化銀乳剤Bに代えてEM-6を用いた試料106を作製した。

【0120】得られた各試料について、緑色光(G)を  
処理工程

1. 発色現像	3分15秒	38.0±0.1℃
2. 漂 白	6分30秒	38.0±3.0℃
3. 水 洗	3分15秒	24～41℃
4. 定 着	6分30秒	38.0±3.0℃
5. 水 洗	3分15秒	24～41℃
6. 安 定	3分15秒	38.0±3.0℃
7. 乾 燥		50℃以下

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

用いてセンチメートル用ウエッジ露光(1/200")を施し、下記発色現像処理を行って、相対感度、粒状性、圧力特性及び高照度不軌特性の評価を行なった。

【0121】発色現像処理工程を以下に示す。

【0122】

【0123】

## 〈発色現像液〉

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)	
アニリン・硫酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩(一水塩)	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g
水を加えて1リットルとし、pH=10.1に調整する。	

【0124】

## 〈漂白液〉

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩	100.0 g
エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g
氷酢酸	10.0 g



水を加えて1リットルとし、アンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。

【0125】

〈定着液〉

チオ硫酸アンモニウム 175.0g

無水亜硫酸ナトリウム 8.5g

メタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

水を加えて1リットルとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

【0126】

〈安定液〉

ホルマリン(3.7%水溶液) 1.5cc

コニダックス(コニカ(株)製) 7.5cc

水を加えて1リットルとする。

【0127】結果を表3に示す。

【表3】

【0128】

試料名	本発明／比較例 の分類	相対感度	粒状性	圧力かぶり ( $\Delta D_1$ )	圧力減感 ( $\Delta D_2$ )	高照度不軌 特性(%)
101	本発明	100	100	100	100	100
102	本発明	160	99	100	61	150
103	本発明	98	102	102	98	99
104	比較例	99	160	101	110	60
105	比較例	101	120	98	171	54
106	本発明	180	100	100	57	170

【0129】ここに、相対感度は、露光後1分以内に発色現象処理を開始し、 $D_{\min}$  (最小濃度) + 0.15の濃度を与える露光量の逆数として求め、試料101の感度を100とする値で示した(100に対して、値が大きい程、高感度であることを示す。)

【0130】粒状性は、 $D_{\min}$  + 0.5の濃度を開口走査面積 $250\mu m^2$ のマイクロデンシトメータで走査した時に生じる濃度値の変動の標準偏差(RMS値)の相対値で示した。RMS値は小さい程粒状性が良く、効果があることを示す。試料101のRMS値を100とする値で示した(100に対して値が小さい程改良していることを示す。)

【0131】圧力特性は、 $23^\circ C/55\%$  (相対湿度)の条件下で、引掻強度試験器(新東科学製)を用い、先端の曲率半径が0.025mmの針に5gの荷重をかけて一定速度で走査した後、露光、現像処理を行い、 $D_{\min}$ 、及び $D_{\min} + 0.4$ の濃度において、それぞれ荷重がかけられた部分の濃度変化 $\Delta D_1$  ( $D_{\min}$ )、及び $\Delta D_2$  ( $D_{\min} + 0.4$ )を求め、試料101の $\Delta D_1$ 、及び $\Delta D_2$ をそれぞれ100とする値で示した(それぞれ1

00に対して値が小さい程改良していることを示す。)

【0132】高照度不軌特性の評価は前記センチメートル評価における露光条件を1/10, 000秒・3.2CMSに変える以外は同様に評価を行い、それぞれ1/200秒露光の感度を100として相対感度で示した。試料101の値を100とする値で示した(100に対して値が大きい程改良していることを示す。)

【0133】表3に示す結果から明らかな様に、本発明の乳剤を含む本発明の試料101から103は、高感度で粒状性、圧力特性及び高照度不軌特性が改良されている。これらの中でも、本発明のベストの組み合わせを満たす乳剤EM-6を用いた試料106が特に優れている。

【0134】

【発明の効果】本発明によれば、高感度で、粒状性に優れ、圧力かぶり/減感、及びに高照度不軌特性を改良したハロゲン化銀写真乳剤、及びハロゲン化銀カラー写真感光材料を得ることができる。